



## Deuxième problème : chimie

Extrait du concours CCP MP 2003

### PARTIE I – Pigment bleu

1. Potentiel d'un électrode de platine plongeant dans une solution molaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et en  $\text{Fe}^{3+}$ .  
Ce potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$$

2. Potentiel d'un électrode en fer plongeant dans une solution molaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et en  $\text{Fe}^{3+}$ .  
Le fer, en excès, réduira tous les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  par une réaction quantitative. Écrivons le bilan de matière de cette réaction :

	$2 \text{Fe}^{3+}$	+	$\text{Fe}_s$	=	$3 \text{Fe}^{2+}$
initialement	1 mol		excès		1 mol
	$1 - 2\xi$		excès		$1 + 3\xi$
à l'équilibre	0 mol		excès		2,5 mol

Nous avons à l'équilibre  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le potentiel d'électrode sera alors donné par la formule de Nernst appliquée au couple  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_s$  :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^0} = -0,44 + 0,03 \log 2,5 = -0,43 \text{ V}$$

3. Potentiel apparent du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  en présence de  $\text{CN}^-$ .  
Le Fer III se trouve à l'état  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  tandis que le Fer II se trouve à l'état  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . La réaction redox s'écrit donc  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une telle solution a pour valeur :

$$E = E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

Ce potentiel est aussi donné par la formule de Nernst appliquée au couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ avec } [\text{Fe}^{3+}] = K_{d1}^0 \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6} (c^0)^5 \text{ et } [\text{Fe}^{2+}] = K_{d2}^0 \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6} (c^0)^5$$

$$\text{soit : } E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{d1}^0}{K_{d2}^0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$\text{Nous en déduisons : } E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{d1}^0}{K_{d2}^0} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \frac{K_{d1}^0}{K_{d2}^0}$$

$$\text{Application numérique : } E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 = 0,77 + 0,06 \times (35 - 42) = 0,35 \text{ V}$$

4. Une solution centimolaire de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  est-elle dangereuse ?  
Calculons la concentration en ion cyanure en faisant le bilan de matière de la réaction de dissociation du complexe hexacyanoferrate II :



avec  $K_{d2}^0 = \frac{\xi_e (6\xi_e)^6}{0,01 - \xi_e} \approx 100 \times 6^6 \xi_e^7$  soit  $p\xi_e = \frac{1}{7}(2 + pK_{d2}^0 + 6 \log 6) = 5,95 \Rightarrow \xi_e = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La masse molaire de l'ion  $\text{CN}^-$  ayant pour valeur  $M_{\text{CN}^-} = 12 + 14 = 26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , cela correspond, à l'équilibre, à une masse volumique  $6M_{\text{CN}^-} \xi_e = 175 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 175 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette valeur est très supérieure à la limite légale admise qui est de  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  : l'ion complexe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  est une espèce dangereuse par le fait qu'il peut libérer des ions cyanure en quantité trop importante par simple réaction d'hydrolyse.

**5. Une personne a ingéré du  $\text{CN}^-$**

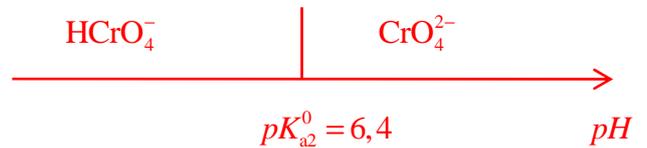
L'efficacité de l'antidote peut être mesurée par la valeur de la quantité résiduelle de  $\text{CN}^-$ . L'antidote étant ingéré en excès, la concentration résiduelle en  $\text{CN}^-$  est proportionnelle à  $(K_d^0)^{\frac{1}{6}}$ . Il vaut donc mieux choisir le fer(III) correspondant à la plus petite constante de dissociation :

$\left(\frac{K_{d2}^0}{K_{d1}^0}\right)^{\frac{1}{6}} = 10^{\frac{7}{6}} \approx 15$ .  $\text{Fe}^{3+}$  est 15 fois plus efficace que  $\text{Fe}^{2+}$  pour traiter une ingestion de cyanure.

**PARTIE II – Pigment jaune**

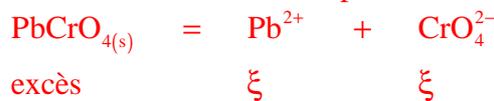
**1. À quel pH opérer pour que  $\text{CrO}_4^{2-}$  soit prépondérant ?**

L'ion chromate est prépondérant pour des pH supérieurs au  $pK_a$  du couple acido-basique  $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ , soit  $\text{pH} > 6,4$



**2. Teneur en plomb de l'eau de lavage.**

À  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  est prédominant et l'on peut négliger l'espèce  $\text{HCrO}_4^-$ . La teneur en plomb sera donc définie par le produit de solubilité du chromate de plomb :

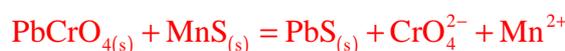


$K_{s2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]}{(c^0)^2} = \left(\frac{\xi}{c^0}\right)^2$  soit  $\xi = c^0 \sqrt{K_{s2}} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La teneur en plomb est obtenue en multipliant cette solubilité par la masse molaire du plomb  $M_{\text{pb}^{2+}} = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui donne  $M_{\text{pb}^{2+}} \xi = 65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure à la teneur légale autorisée de  $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**3. Pourquoi ne faut-il pas mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse ?**

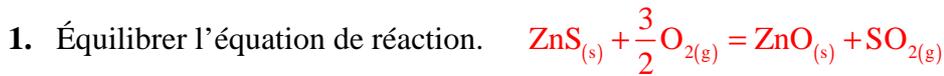
Le sulfure de plomb, de couleur bleu-noir, est extrêmement insoluble, et l'addition des deux pigments  $\text{PbCrO}_{4(s)}$  et  $\text{MnS}_{(s)}$  provoquera inévitablement en solution aqueuse la réaction :



dont la constante d'action de masse a une valeur telle que la réaction peut être considérée comme totale. Il s'agit d'un phénomène très classique de précipitation préférentielle.

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{s2} K_{s3}}{K_{s4}} = \frac{10^{-13} \times 10^{-9,6}}{10^{-27,8}} = 10^{+5,2}$$

### PARTIE IIIB – Préparation du blanc de zinc.



2. La réaction est-elle favorisée dans le sens de formation de ZnO et SO<sub>2</sub> à T = 298 K ?

Je ne vois pas d'autre façon de répondre à cette question que de répondre d'abord à la question 3. En effet, il s'agit de calculer la constante d'équilibre à la température de 298 K, ce qui suppose de calculer l'enthalpie libre de réaction.

3. Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298 K ?

Selon la loi de Hess :  $\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{\text{ZnO}(s)}^0 + \Delta_f H_{\text{SO}_2(g)}^0 - \Delta_f H_{\text{ZnS}(s)}^0 = -455,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2(suite). Nous avons également :  $\Delta_r S^0 = S_{\text{ZnO}(s)}^0 + S_{\text{SO}_2(g)}^0 - S_{\text{ZnS}(s)}^0 - \frac{3}{2} S_{\text{O}_2(g)}^0 = -72,71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

et, par conséquent :  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -433,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nous en déduisons la valeur de la

constante d'équilibre :  $K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 1,3 \times 10^{76}$ . À la température de 298 K, la réaction de formation de ZnO et SO<sub>2</sub> est donc totale. Il peut cependant se poser des problèmes de cinétique.

4. Grandeurs de réaction à 1000 K. Appliquons la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = C_{pm\text{ZnO}(s)}^0 + C_{pm\text{SO}_2(g)}^0 - C_{pm\text{ZnS}(s)}^0 - \frac{3}{2} C_{pm\text{O}_2(g)}^0 = 0,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nous en déduisons :  $\Delta_r H^0(1000 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \times (1000 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -455,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T} \Rightarrow \Delta_r S^0(1000 \text{ K}) = \Delta_r S^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \times \ln \frac{1000 \text{ K}}{298 \text{ K}} = -72,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit, finalement :  $\Delta_r G^0(1000 \text{ K}) = \Delta_r H^0(1000 \text{ K}) - (1000 \text{ K}) \times \Delta_r S^0(1000 \text{ K}) = -383,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. La réaction est-elle totale ?

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = 1,1 \times 10^{20} \text{ à } 1000 \text{ K. La réaction peut encore être considérée comme totale.}$$

6. L'énergie libérée permet-elle d'atteindre 1000 K ?

La chaleur dégagée par la réaction chimique isobare a pour expression :

$$Q = \Delta H = \xi \Delta_r H = -455,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'énergie nécessaire pour élever la température des réactifs à 1000 K se calcule en considérant qu'il y a quatre mole de diazote pour une mole de dioxygène dans l'air.

$$Q' = \xi \left( C_{pm\text{ZnS}(s)}^0 + \frac{3}{2} C_{pm\text{O}_2(g)}^0 + 6 C_{pm\text{N}_2(g)}^0 \right) \Delta T = 194,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < Q$$

La chaleur de réaction dégagée par la combustion est donc largement suffisante pour élever les réactifs à la température de 1000 K.

7. Température T<sub>e</sub> de la réaction auto-entretenue.

$$\Delta_r H(298 \text{ K}) = \left( C_{pm\text{ZnS}(s)}^0 + \frac{3}{2} C_{pm\text{O}_2(g)}^0 + 6 C_{pm\text{N}_2(g)}^0 \right) (T_e - 298 \text{ K}) \text{ soit } T_e = 1945 \text{ K, soit } 1672 \text{ }^\circ\text{C}$$

Remarque : cette température est inférieure aux températures de sublimation des phases solides données en annexe, 1800°C pour ZnO et 1850°C pour ZnS.

**PARTIE IV.A – Essence de térébenthine.**

1. Est-il dangereux de travailler dans un local où l'essence de térébenthine est à l'air libre ?

La tension de vapeur du pinène à 298 K a pour valeur  $P_{\text{vap}} = \exp\left(16,0481 - \frac{3326,67}{298 - 64,97}\right) = 5,88 \text{ hPa}$

*Remarque* : hPa pour hectopascal :  $1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar}$ .

La masse molaire du pinène ayant pour valeur  $M_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}} = 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en considérant que la vapeur de pinène est un gaz parfait, nous pouvons en déduire la teneur en pinène correspondant à la saturation :

$$\frac{m}{V} = \frac{P_{\text{vap}} M_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}}}{RT} = \frac{5,88 \times 136}{8,31 \times 298} = 32 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Cette valeur est notablement supérieure à la valeur tolérée de  $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Il est donc dangereux de travailler dans un local en présence d'essence de térébenthine à l'air libre.

*Conclusion* : il est indispensable de bien ventiler le local dans lequel se trouve le peintre.

2. Dans quel domaine de température évite-t-on tout danger ?

$$\frac{m}{V} = \frac{P_{\text{vap}} M_{\text{C}_{10}\text{H}_{16}}}{RT} < \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{max}} = 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

Il faut résoudre l'équation :  $\ln P_{\text{vap}} = 16,0481 - \frac{3326,67}{T_{\text{max}} - 64,97} = -1,19 + \ln T_{\text{max}}$ , ce qui donne

$T_{\text{max}} = 270 \text{ K}$ . Le domaine de température dans lequel on peut travailler sans danger est  $T < 270 \text{ K}$ .

3. Variance au niveau du récipient A.

Les paramètres intensifs sont  $p$ ,  $T$  et le paramètre de constitution de la phase gazeuse. De plus il existe deux relations traduisant les équilibres de phase de l'eau et du pinène (égalité des potentiels chimiques dans la phase liquide et dans la phase gazeuse). Le système a donc *a priori* pour variance  $\nu = 3 - 2 = 1$ . Comme la pression est imposée, la température  $T$  est donc constante tant que coexistent les trois phases.

4. Température en A ?

En A, la pression atmosphérique doit être égale à la somme des pressions de vapeurs saturantes de l'eau et du pinène (loi de Dalton), soit :  $P_{\text{atm}} = P_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) + P_{\text{vap}}(\text{C}_{14}\text{H}_{16})$ .

Il s'agit donc de résoudre numériquement l'équation :

$$1013 = \exp\left(16,0481 - \frac{3326,67}{T_A - 64,97}\right) + \exp\left(20,809 - \frac{5176,44}{T_A}\right)$$

Ce qui donne :  $T_A = 368 \pm 1 \text{ K}$ , soit  $t_A = 95 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

5. Rapport des masses d'eau et de pinène

Le rapport des masses d'eau et de pinène recueilli en B est égal au rapport des masses dans la phase vapeur. Les pressions partielles d'eau et de pinène ont respectivement pour valeurs en A, à la température  $T_A$  :  $P_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 853 \text{ hPa}$  et  $P_{\text{vap}}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}) = 160 \text{ hPa}$ .

$$\text{On en déduit : } \frac{m_{\text{C}_{14}\text{H}_{16}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{vap}}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}) M_{\text{C}_{14}\text{H}_{16}}}{P_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,42$$

6. Quelle masse minimale d'eau doit-on introduire en A si l'on veut recueillir 1000 g de pinène en B ?

$$\frac{m_{\text{C}_{14}\text{H}_{16}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000 \text{ g}}{x} = 1,42 \text{ donc cette masse est égale à } 706 \text{ g.}$$